#3

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Yuichi KOBAYASHI et al.

Docket No. 00325/FP/T-22-1199US

Serial No. 09/431,321

Group Art Unit 1741

Filed November 2, 1999

CHROME PLATED PARTS AND CHROME PLATING METHOD

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 332047/1998, filed November 6, 1998, and Japanese Patent Application No. 285503/1999, filed October 6, 1999, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Yuichi KOBAYASHI et al.

Michael R. Davis

Registration No. 25,134 Attorney for Applicants

MRD/sls Washington, D.C. 20006 Telephone (202) 721-8200 February 7, 2000

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN TO FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT ACCOUNT NO. 23-0975.

日本国特許庁 PATENT OFFICE

JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

1999年10月 6日

七 願 番 号 pplication Number:

pplication Number: 平成11年特許顯第285503号

plicant (s):

ア・コ株式会社 5 テック ジャパン株式会社

1999年12月17日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office



【書類名】 特許願

【整理番号】 C7767-0435

【提出日】 平成11年10月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D 3/10

C25D 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区富士見1丁目6番3号 トキコ株

式会社内

【氏名】 小林 裕一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区富士見1丁目6番3号 トキコ株

式会社内

【氏名】 長沢 潤一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県額田郡幸田町六栗字下大迫1丁目6番地 アトテ

ックジャパン株式会社内

【氏名】 神谷 正市

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県額田郡幸田町六栗字下大迫1丁目6番地 アトテ

ックジャパン株式会社内

【氏名】 深谷 俊之

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県額田郡幸田町六栗字下大迫1丁目6番地 アトテ

ックジャパン株式会社内

【氏名】 山内 弘美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田1丁目18番9号 アトテックジ

ヤパン株式会社内

【氏名】

渡辺 和夫

【特許出願人】

【識別番号】 000003056

【氏名又は名称】 トキコ株式会社

【特許出願人】

【識別番号】

598161130

【氏名又は名称】 アトテックジャパン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068618

【弁理士】

【氏名又は名称】 萼 経夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100093193

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 壽夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100104145

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 嘉夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100109690

【弁理士】

【氏名又は名称】 小野塚 薫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第332047号

【出願日】

平成10年11月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018120

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9804867

【プルーフの要否】

要

【書類名】

明細書

【発明の名称】 クロムめっき部品およびクロムめっき方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に、めっき処理により圧縮残留応力を有する、クラック のないクロム層を設けたことを特徴とするクロムめっき部品。

【請求項2】 クロム層の圧縮残留応力が100MPa 以上である、請求項 1に記載のクロムめっき部品。

【請求項3】 クロム層の結晶子の大きさが9nm以上である、請求項1ま たは2に記載のクロムめっき部品。

【請求項4】 クロム層の結晶子の大きさが16nm未満である、請求項3 に記載のクロムめっき部品。

【請求項5】 クロム層を下地として、該下地のクロム層上に、めっき処理 によりクラックを有する上クロム層を設けたことを特徴とする請求項1乃至4の 何れか1項に記載のクロムめっき部品。

【請求項6】 下地のクロム層と上クロム層との間に、めっき処理により少 なくとも一層の中間クロム層を設けたことを特徴とする請求項5に記載のクロム めっき部品。

【請求項7】 最表面に、Cr₂O₃ 主体の酸化膜を設けたことを特徴とする請 求項1乃至6の何れか1項に記載のクロムめっき部品。

【請求項8】 有機スルフォン酸を含むクロムめっき浴中でパルス電流を利 用して電気めっきを行い、ワーク表面に圧縮残留応力を有する、クラックのない クロム層を析出させることを特徴とするクロムめっき方法。

【請求項9】 パルス電流の波形を調整して、クロム層の圧縮残留応力を1 00MPa 以上に制御することを特徴とする請求項8に記載のクロムめっき方法

【請求項10】 パルス電流の波形を調整して、クロム層の結晶子の大きさ を9nm以上、16nm未満の範囲に制御することを特徴とする請求項8または 9に記載のクロムめっき方法。

【請求項11】 パルス電流を利用してクロム層を析出させた後、同じめっ

き浴中でパルス電流の波形を調整しまたは直流電流を利用して該クロム層上に、 クラックを有する上クロム層を析出させることを特徴とする請求項8乃至10の 何れか1項に記載のクロムめっき方法。

【請求項12】 パルス電流を利用してクロム層を析出させた後、同じめっき浴中でパルス電流の波形を調整しまたは直流電流を利用して該クロム層上に中間クロム層を析出させ、しかる後、同じめっき浴中でパルス電流の波形を調整しまたは直流電流を利用して前記中間クロム層上に、クラックを有する上クロム層を析出させることを特徴とする請求項8万至10の何れか1項に記載のクロムめっき方法。

【請求項13】 同じめっき浴中でワークを連続に移動させて、連続処理を 行うことを特徴とする請求項11または12に記載のクロムめっき方法。

【請求項14】 同じめっき浴中にワークを浸漬して、バッチ処理を行うことを特徴とする請求項11または12に記載のクロムめっき方法。

【請求項15】 請求項8乃至14の何れか1項に記載のクロムめっき方法を実施した後、ワーク表面を研磨し、しかる後、加熱酸化処理を行って最表面に Cr_2O_3 主体の酸化膜を形成することを特徴とするクロムめっき部品の製造方法。

【請求項16】 加熱酸化処理を、汎用のベーキング処理と同じ条件で行う ことを特徴とする請求項15に記載のクロムめっき部品の製造方法。

【請求項17】 加熱酸化処理を、髙周波加熱を利用して行うことを特徴とする請求項15に記載のクロムめっき部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面に工業用クロムめっきを施したクロムめっき部品と、該部品を得るためのクロムめっき方法並びに製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

クロムめっき特に硬質クロムめっきは、硬質で摩擦係数の低い金属皮膜(クロム層)が得られることから、耐摩耗性を必要とする部品の工業用クロムめっきと

して多用されている。

[0003]

ところで、汎用の硬質クロムめっきによれば、得られるクロム層に金属素地に達するクラック、いわゆるチャンネルクラックが多数存在し、そのままでは、腐食原因となる媒体が金属素地に到達して腐食が発生し、鋼を金属素地とする場合は、いわゆる赤錆の発生が避けられないようになる。一方、クロムめっき部品は、通常、めっき処理後にバフ研磨等の研磨加工を行って、表面を平滑な状態にして使用されるが、この研磨加工に際し、クロム層表面に塑性流動が起こって前記クラックが閉塞されることが分かっている。このため、汎用のクロムめっき部品については、従来、特別の防錆対策を施すことなく研磨加工してその使用しているのが現状であった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、クロム層の塑性流動によるクラック閉塞によれば、その後の熱履歴によるクロム層の収縮に起因してクラックが開口してしまい、常温以上の高温環境下で使用される部品等においては、耐食性の低下が避けられないという問題があった。

[0005]

なお、一部では、前処理としてニッケルめっきや銅めっきを施してクロム層と 同程度の膜厚の下地を形成し、この下地の上に硬質クロムめっきを施すようにし ているが、この対策によれば、めっき処理を工程を変えて2回行わなければなら ず、工程増加による生産性の低下並びに処理コストの上昇が避けられない、とい う問題があった。

また、他では、めっき浴を変更してクロムめっきを施すことで、異なる結晶配向性を持つクロム層を2層に積層させ、クラックが素地に貫通することを防止する対策を採用しているが(例えば、特開平4-350193号公報)、この場合でも2工程処理を行うことには変わりはなく、根本的な解決には至らない。

また、他では、パルス電流を供給して、いわゆるパルスめっきを行うことで、 クラックのないクロム層を得るようにしているが(例えば、特開平3-2078

84号公報)、単にパルスめっきを行ったのでは、クロム層に引張応力が残留し、熱を受けて大きなクラックを発生し易いという欠点があり、根本的な解決には 至らない。

さらに、他では、サージェント浴を使用し、変則のパルス電流を供給して、クラックを有しない低応力(無応力)の装飾用クロム層を得るようにしているが(例えば、特公昭43-20082号公報)、応力に勾配を有しており(圧縮応力のものは、めっき厚さが厚くなるに従い応力値が引張り側に移行する)、平均圧縮応力が十分でない(小さい)ことから、該低応力クロム層を下地とし、上層めっきとしてニッケルめっき層や一般のクラックを有するクロム層を積層した場合、上層クロム層の引張り応力を受け、クラックが伝播してしまう問題を有しており、根本的な解決には至らない。なお、特公昭43-20082号公報におけるクロムめっき浴では、いかにパルス電流の波形、浴温度、電流密度を調整しても平均圧縮残留応力は、100MPa程度が限界である。

[0006]

本発明は、上記した従来の問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、熱履歴を経る場合にも優れた耐食性を維持するクロムめっき部品を提供し、併せて該クロムめっき部品を高能率に得ることができるクロムめっき方法と製造方法とを提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明に係るクロムめっき部品は、表面に、めっき 処理により圧縮残留応力を有する、クラックのないクロム層を設ける構成とした ことを特徴とする。

このように圧縮残留応力を有するクロム層を設けることで、圧縮残留応力が新 たなクラック発生を抑制し、クラックのない状態をそのまま維持し、これにより 熱履歴を経ても優れた耐食性が維持される。

この場合、圧縮残留応力の程度は、あまり小さいと熱履歴によって引張残留応力に変化してクラック発生の原因となるので、100MPa以上とするのが望ましい。

[0008]

ところで、熱履歴が与えられた際にクラックが生ずるのは、クロム層が収縮するためであり、この収縮は、クロム層の結晶粒界に多く存在する格子欠陥の量に影響される。したがって、結晶子を大きくし、粒界長さを短くすることで格子欠陥を少なくし(粒界長さは、結晶子の大きさに反比例する)、熱履歴によるクロム層の収縮を抑制できることになる。本発明に係る他のクロムめっき部品は、この点に着目して、上記圧縮残留応力を有する、クラックのないクロム層の結晶子の大きさを9nm以上としたことを特徴としている。

汎用の硬質クロムめっき処理で得られるクロム層の結晶子の大きさは、6 nm程度であり、本発明によるクロム層の結晶子は、これに比べてかなり大きくなっている。そして、このように大きな結晶子をもつクロム層とした場合は、めっき処理を施したままの状態ではもちろん、熱履歴を経た後の状態でもクラックが生じることはなくなり、所望の耐食性が確保される。ただし、結晶子の大きさがあまり大きくなりすぎると、クロム層の結晶構造そのものが変化し始めるので、結晶子の上限としては、16 nm未満に抑えるのが望ましい。

[0009]

本発明に係るクロムめっき部品は、上記クロム層を下地として、該下地のクロム層上に、めっき処理によりクラックを有する上クロム層を設ける構成としてもよいものである。この場合は、上クロム層の硬さを最大限に高くすることができるので、耐摩耗性の向上に寄与し、その上、上層のクロム層に存在するクラックが潤滑油を保持する油溜りとして機能するので、摺動抵抗の低減に寄与する。

本発明に係るクロムめっき部品はさらに、上記した下地のクロム層と上クロム層との間に、めっき処理により少なくとも一層の中間クロム層を設ける構成としてもよいものである。このように中間クロム層を設けることで、上クロム層から下地のクロム層への直接的なクラック伝播が抑えられ、耐食性の安定維持に大きく寄与するものとなる。

この場合、最表面に、Cr₂0₃ 主体の酸化膜を設ける構成としてもよく、これにより、クロム層自体の耐食性が向上して、いわゆる白錆の発生も未然に防止することができる。

[0010]

一方、上記目的を達成するための、本発明に係るクロムめっき方法は、有機スルフォン酸を含むクロムめっき浴中でパルス電流を利用して電気めっきを行い、 ワーク表面に圧縮残留応力を有する、クラックのないクロム層を析出させること を特徴とする。

この場合、最大電流密度と最小電流密度とを交番するパルス波形を調整することで、クロム層の圧縮残留応力や結晶子の大きさを容易に制御することができ、 圧縮残留応力を100MPa以上にすることはもちろん、クロム層の結晶子の大きさを9nm以上、16nm未満の範囲に抑えることが可能になる。

[0011]

本発明に係るクロムめっき方法は、上記したクロム層を下地として、この上に上記した上クロム層または中間クロム層と上クロム層とを積層形成することも含むもので、パルス電流を利用して下地のクロム層を析出させた後、同じめっき浴中でパルス電流の波形を調整しまたは直流電流を利用して、上クロム層または中間クロム層を効率よく析出させることができる。

この場合、同じめっき浴中でワークを連続に移動させて、連続処理を行うようにしても、同じめっき浴中にワークを浸漬して、バッチ処理を行うようにしてもよい。

[0012]

さらに、上記目的を達成するための、本発明に係るクロムめっき部品の製造方法は、上記した2層または3層以上のクロムめっき方法を実施した後、ワーク表面を研磨し、しかる後、加熱酸化処理を行って最表面にCr₂0₃ 主体の酸化膜を形成することを特徴とする。

クロムめっき処理を終えたワーク表面を研磨することにより、上クロム層に存在するクラックは、上記したクロム層の塑性流動により一旦閉じるが、その後の加熱酸化処理により再び開く。しかし、下地にクラックのないクロム層が存在するので、得られたクロムめっき部品は、赤錆の発生に対して十分なる耐食性を有し、しかも、最表面にCr₂0₃ 主体の酸化膜が存在するので、クロム層自体の腐食が抑制され、白錆が発生することもない。

本発明の製造方法において、上記加熱酸化処理の方法は任意であり、例えば、汎用のベーキング処理と同じ条件で、あるいは高周波加熱を利用して行うことができる。ベーキング処理は、米国連邦仕様書QQ-C-320Bでは、鋼母材の硬さがHRC40以上の場合、 $191\pm14C$, 3時間以上を義務付けており、このような条件で加熱酸化処理を行うことで、表面に Cr_2O_3 主体の酸化膜が形成される。また、高周波加熱を行う場合は、例えば、400C程度の高温に数秒乃至数十秒程度の短時間保持で処理を終えることができる。

[0013]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を添付図面に基いて説明する。

[0014]

図1は、本発明に係るクロムめっき部品の第1の実施の形態を示したもので、 鋼母材Mの表面には、めっき処理によりクラックのない下地クロム層 S_1 と多数 のクラックFを有する上クロム層 S_2 とが2層に設けられている。下地クロム層 S_1 は、ここでは、100MPa以上の圧縮残留応力を有し、かつその結晶子の 大きさが9nm以上、16nm未満の範囲に収まるように形成されている。また 、上クロム層 S_2 は、ここでは、100MPa 未満の圧縮残留応力または引張残 留応力を有し、かつその結晶子の大きさが9nm未満となるように形成されている。

[0015]

上記のように構成したクロムめっき部品は、クラックのない下地クロム層 S_1 を下層として設けているので、上クロム層 S_2 にクラックFが存在していても、腐食原因となる媒体が鋼母材Mの金属素地まで達せず、所望の耐食性が確保される。しかも、この下地クロム層 S_1 は、所定の圧縮残留応力と結晶子の大きさとを有しているので、熱履歴を経ても新たなクラック発生が発生することはなく、優れた耐食性が維持される。また、この上クロム層 S_2 は、クラックFが存在してもよいので、十分高い硬さ(900 HV以上)を付与することができ、耐摩耗性も十分となる。また、この上クロム層 S_2 に存在する多数のクラックFは、潤滑油を保持する油溜りとして機能するので、摺動特性の改善にも寄与するものとなる

[0016]

ここで、上記2層のクロム層S₁ およびS₂ は、有機スルフォン酸を含むクロムめっき浴中で、パルス電流を利用しためっき処理(以下、これをパルスめっき処理という)と直流電流を利用しためっき処理(以下、これを汎用めっき処理という)との2段処理を行うことにより形成されたもので、この時の電流密度のパターンは、一例として図2に示すように設定されている。

なお、有機スルフォン酸を含むクロムめっき浴としては、特公昭63-328 74号公報に記載される、表1に示す成分組成のものを用いるのが望ましい。

[0017]

【表1】

[表1]

成 分	配合量 (g/L)							
	適当	好 適						
クロム酸	100~450	200~300						
硫酸	1~5	1.5~3.5						
有機スルフォン酸	1~18	1.5~12						
ほう酸	0~40	4~30						

[0018]

図 2 において、ゾーン A は一段目のパルスめっき処理の範囲を、ゾーン B は二段目の汎用めっき処理の範囲をそれぞれ表しており、ゾーン A におけるパルス電流の波形は、最大電流密度 I_U と最小電流密度 I_L との間を交番し、かつ最大電流密度 I_U と最小電流密度 I_L とに所定時間 I_L 、 I_L

もよい。本実施の形態においては、これら最大電流密度 I_U および最小電流密度 I_L (ここでは、 $I_L=0$)、並びにそれらの電流密度に保持する保持時間 T_1 および T_2 を適当な値に設定してパルスめっき処理を行い、上記した所定の圧縮 残留応力と結晶子の大きさとを有する下地クロム層 S_1 (図1)を得ている。

[0019]

図3は、上記2層のクロム層S₁ およびS₂ を有するクロムめっき部品を得るための装置の一つの形態を示したもので、ワーク(例えば、ピストンロッド)Wを吊下支持しエンドレスに移動するハンガー1の移動ライン下には、装着ステーション2、アルカリ電解脱脂槽3、めっき槽4、水洗槽5および離脱ステーション6がこの順序で配列されている。めっき槽4は、アルカリ電解脱脂槽3側のエッチング処理槽4Aとこれに続くめっき処理槽4Bとに分割されており、めっき処理槽4Bには、前記した有機スルフォン酸を含むクロムめっき浴が収納されている。

[0020]

また、アルカリ電解脱脂槽3、エッチング処理槽4Aおよびめっき処理槽4Bに沿ってそれぞれブスバ7、8、9が分割して配列され、めっき処理槽4Bに沿うブスバ9はさらに、エッチング処理槽4A側の前段ブスバ9Aと水洗槽5側の後段ブスバ9Bとに分割されている。これらブスバのうち、アルカリ電解脱脂槽3に対応するブスバ7、エッチング処理槽4Aに対応するブスバ8、めっき処理槽4Bに対応する後段ブスバ9Bにはそれぞれ直流電源10、11、13が接続され、また、めっき処理槽4Bに対応する前段ブスバ9Aにはパルス電源12が接続されている。

[0021]

一方、各ブスバ7、8、9A、9Bにはハンガー1に設けられた給電ブラシ14が摺接し、これにより各ハンガー1には対応する電源10、11、12、13から電流が均等に分配されるようになっている。また、アルカリ電解脱脂槽3およびエッチング処理槽4A内には、各槽単位で並列に接続した複数の陰極15、16がそれぞれ配設されると共に、めっき処理槽4B内には、前段ブスバ9Aおよび後段ブスバ9B単位で並列に接続した複数の陽極17、18が配設されてお

り、これら陰極15、16および陽極17、18には対応する電源10、11、 12、13から電流が供給されるようになっている。なお、めっき処理槽4B内 の陽極17、18と電源12、13との間にはそれぞれ電流計19a、19bが 介装されている。

[0022]

上記装置を用いてクロムめっきを実施するには、先ず装着ステーション6においてハンガー1にワークWが装着され、ワークWはハンガー1に吊下げられた状態でアルカリ電解脱脂槽3とエッチング処理槽4Aとに順次移送される。そして、アルカリ電解脱脂槽3においてワークWを陽極とする脱脂処理が、エッチング処理槽4AにおいてワークWを陽極とするエッチング処理がそれぞれ行われ、続いて、ワークWはめっき処理槽4Bに移送され、ここで、ワークWを陰極とするクロムめっき処理が行われる。

[0023]

上記クロムめっき処理に際しては、先ず、パルス電源12から前段ブスバ9Aおよび陽極17を介してワークWに、前記図2のAゾーンに示したパルス波形のパルス電流が供給され、パルスめっき処理が行われる。このパルスめっき処理は、当該ワークWを吊下支持するハンガー1の給電ブラシ14が前段ブスバ9Aに接触している間、継続され、これによりワークWの表面には、前記したクラックのない下地クロム層S₁ (図1)が形成される。その後、当該ワークWを吊下支持するハンガー1の給電ブラシ14が後段ブスバ9B上に乗り移り、直流電源13から後段ブスバ9Bおよび陽極18を介してワークWに直流電流が供給され、汎用めっき処理が行われる。この汎用めっき処理は、当該ワークWを吊下支持するハンガー1の給電ブラシ14が後段ブスバ9Bに接触している間、継続され、これにより前記下地クロム層S₁ 上には、同じく図1に示すように、多数のクラックドが存在する上クロム層S₂ が積層形成される。なお、ワークWは、その後、水洗槽5において水洗されて離脱ステーション6に至り、そこで、ハンガー1から取外される。

[0024]

上記装置および方法によれば、同じクロムめっき浴中でワークWを連続に移動

させながら 2 層のクロム層 S_1 , S_2 を形成できるので、耐食性並びに耐熱性に優れたクロムめっき部品を効率よく製造できるようになる。

[0025]

なお、上記実施の形態においては、硬質クロムめっき処理を2 段階に行って2 層の下地クロム層 S_1 , S_2 を形成するようにしたが、本発明は、上クロム層 S_2 を省略して下層の下地クロム層 S_1 のみを形成するようにしてもよいものである。この場合は、クラックの存在しない下地クロム層 S_1 が表面に露出するので、上記実施の形態におけるような油溜りとしての役割は期待できないが、耐食性の面では十分となる。

また、上記実施の形態においては、図3に示した装置を用いて連続処理により 2 層のクロム層 S_1 , S_2 を積層形成するようにしたが、クロムめっき浴を収納 した一つの独立しためっき槽を用いて、バッチ処理により2 層のクロム層 S_1 , S_2 を積層形成するようにしてもよい。この場合は、別途、コントローラを設けて、例えば、図2 に示す電流密度のパターンが得られるように電源出力を制御させればよい。

さらに、バッチ処理においては、クロム層 S_1 を形成させるめっき槽とクロム層 S_2 を形成させるめっき槽とをそれぞれ独立させて設け、クロム層 S_1 を形成させるめっき槽にパルス電流を供給し、クロム層 S_2 を形成させるめっき槽に値流を供給するようにし、2 槽のクロム層 S_1 , S_2 を積層形成してもよい。

[0026]

図4は、本発明に係るクロムめっき部品の第2の実施の形態を示したものである。本実施の形態の特徴とするところは、上記第1の実施の形態における下地クロム層 S_1 と上クロム層 S_2 との間に2層の中間クロム層 S_3 , S_4 を設けた点にある。この中間クロム層 S_3 , S_4 は、特にその性質を問わないものであるが、下層側の中間クロム層 S_3 は下地クロム層 S_1 により近い性質を、上層側の中間クロム層 S_4 は上クロム層 S_2 により近い性質をそれぞれ持たせるようにするのが望ましい。したがって、上層側の中間クロム層 S_4 には多少のクラックFが存在してもかまわない。

このように中間クロム層 S_3 , S_4 を設けることで、上クロム層 S_2 から下地

クロム層 S_1 への直接的なクラック伝播が抑えられ、耐食性の安定維持に大きく寄与するものとなる。なお、この中間クロム層は、前記 2 層 S_3 , S_4 に限定されず、 1 層としても、あるいは 3 層以上としてもよい。

[0027]

本第2の実施の形態としてのクロムめっき部品は、例えば、図5に示すように、前記したゾーンAとBと(図2)の中間にゾーン C_1 , C_2 を設定すると共に、各ゾーン C_1 , C_2 におけるパルス電流の波形を、前記した一段目のゾーンAにおけるパルス電流の波形と異なるパターンに設定することにより得ることができる。また、このクロムめっき部品を得るための装置としても、前記図3に示したものと同様のもの用いるができ、この場合は、めっき処理層4Bに対応する前段ブスバ9A(図3)をさらに細分化して、それぞれに対して異なるパルス電源12を接続するようにすればよい。

[0028]

図 6 は、本発明に係るクロムめっき部品の第 2 の実施の形態を示したものである。本実施の形態の特徴とするところは、上記第 1 に実施の形態としてのクロムめっき部品の最表面に、 $\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3$ 主体の酸化膜 S_5 を設けた点にある。この酸化膜 S_5 は、前記しためっき処理を終えたワークWの表面を研磨(バフ研磨)した後、加熱酸化処理を行うことにより形成されたものである。このように $\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3$ 主体の酸化膜 S_5 が際表面に存在することで、上クロム層 S_2 自体の耐食性が向上し、クロム層の腐食に起因する白錆の発生が未然に防止される。

[0029]

ここで、研磨加工および加熱酸化処理を行うには、例えば、図7に示すような装置を利用することができる。この装置は、一次生産ライン L_1 にセンタレス研磨盤20を、一次生産ライン L_1 と平行に設定した二次生産ライン L_2 に、プッシャ21、高周波コイル22および冷却コイル23を配置して、両生産ライン L_1 と L_2 とを傾斜待機台24にて接続してなるもので、前記クロムめっき処理を終えたワークWをセンタレス研磨盤20にて研磨して、これを傾斜待機台24を介して二次生産ライン L_2 へ転送し、プッシャ21のロッド21 aの伸長により該ワークWを高周波コイル21と冷却コイル22とに連続に送ることで、研磨加

工と加熱酸化処理とを効率よく行うことができる。

[0030]

【実施例】

実施例1

JIS S25Cからなる鋼棒(直径12.5mm,長さ200mm)を供試材とし、クロムめっき浴としてクロム酸250 g/L 、硫酸2.5 g/L 、有機スルフォン酸 8 g/L 、ほう酸 10g/L の成分組成のものを用い、先ず浴温60℃、最大電流密度 I_U = 120 A/dm² 、最小電流密度 I_L = 0 A/dm² (図 2 のパターン)、最大電流密度 I_U における保持時間(オンタイム) T_1 = 100 ~ 800 μ s 、最小電流密度 I_L における保持時間(オフタイム) T_2 = 100 ~ 500 μ s 、周波数 $0.8\sim 5.0$ kHz の条件でパルスめっき処理を行い、供試材表面に厚さ約 3 μ mの下地クロム層 S_1 (図 1)を形成した。次に、同じクロムめっき浴中で、浴温600℃、電流密度600A/dm² の一定条件で汎用めっき処理を行い、前記下地クロム層 S_1 の上に厚さ約10 μ mの上クロム層 S_2 (図 1)を形成し、表 2 に示す試料 $2\sim 1$ 8 を得た。また、参考のため、同じ供試材およびめっき浴を用い、浴温600℃、電流密度60 A/dm²の一定条件で汎用の硬質クロムめっき処理を行い、供試材表面に厚さ約20 μ mのクロム層を形成した試料 1 を得た。

[0031]

そして、これら試料 $1\sim1$ 8について、表面硬さを測定すると共に、顕微鏡観察により下地クロム層 S_1 と上クロム層 S_2 とにおけるクラックの有無を観察し、さらに、下地クロム層 S_1 については、残留応力および結晶子の大きさを後述の方法で測定した。また、JIS Z2371 による塩水噴霧試験を行って発錆の有無を観察し、発錆の認められなかった試料については、これに 200C×2時間の加熱処理を施し、加熱処理後、前記同様に下地クロム層 S_1 および上クロム層 S_2 におけるクラック発生の有無を観察し、さらに、再度 JIS Z2371 による塩水噴霧試験を行って発錆の有無を観察した。なお、2 段めっき処理を行った試料 $2\sim1$ 8 については、1 段目のめっき処理(下地クロム層 S_1 の形成)を終えた時点で、表面の肌色を観察した。

[0032]

ここで、クロム層の残留応力の測定は、日本非破壊検査協会編「非破壊検査」 第37巻第8号第636~642 頁に開示される「X線応力測定法」を用いて行った

また、クロム層の結晶子の大きさの測定は、X線回折装置により特性X線Cu-Kα(波長:1.5405620 オングストローム)を用い、Cr (222)回折面で行い、回折プロファイルの広がり(積分幅)の測定結果を下記のScherrerの式に算入して求める方法によった。なお、積分幅には、Cauchy関数により補正した値を用いた。

 $D_{hkl} = K \cdot \lambda / \beta_1 \cos \theta$

 D_{hkl} :結晶子の大きさ(オングストローム、hkl に垂直方向の結晶子

の大きさ)

λ: 測定 X線波長 (オングストローム)

β₁ :結晶子の大きさによる回折線の広がり:積分幅(ラジアン)

θ : 回折線のブラック角

K :定数 (1.05)

上記した各測定結果を表2に一括して示す。

[0033]

【表2】

[表2]	型		NG	NG	NG	NG	SN	0 K	0 K	O K	0 K	ΟK	0 K	0 K	OK	0 K	0 K	NG	NG	5 Z
松	無	加熱後					(24h)	(300h)	(300h)	(300h)	(300h)	(300h)	(300h)	(300h)	(300h)	(300h)	(300h)			
	籍の有	ħ					施	無	觗	兼	觗	熊	簱	兼	穣	胀	푮			
		加林前	有(2h)	有 (244)	有 (244)	有 (96P)	無 (300p)	無 (300h)	(300h) 無	(300h) 無	無 (300P)	無 (300p)	(300P) ※	無 (300Þ)	無 (300P)	(300r)	(300h)	有 (96P)	有 (96h)	有 (961)
	SAM		光沢	光況	光況	光況	光況	光	光沢	光沢	光沢	光沢	光況	光況	光光	榖	紫	乳白色	乳白色	乳白色
	観な	(HV)	1090	1034	1017	940	920	870	835	840	818	782	742	710	681	630	805	546	498	450
	残留成力	(mra)	+230	+276	+160	+ 10	- 66	-150	-203	-220	-205	-305	-339	-313	323	-334	-272	+ 30	+ 53	+ 18
	いながら	る有無	有	有	有	每	兼	熊	兼	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有	单
	登録	O E	6.1	7.8	8.0	8.2	8.7	9.0	9.8	10.1	10.5	10.6	11.1	11.7	12.3	13.6	15.4	16.0	16.7	18.1
	バルス 保持時 間 (μ 8)	T		001	100	150	007	200	007	022	008	300	300	008	007	400	400	007	200	900
	バルス保 (μ8	T.		100	200	150	200	150	100	110	008	00\$	200	300	009	900	400	300	009	700
	K#		比較	比較	比較	旗沿	比較	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	比較	比較	比較
	群 中		1	7	က	4	ഥ	9	7	Ø	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18

[0034]

表2に示す結果より、汎用の硬質クロムめっき処理を施した試料1 (比較材) では、そのクロム層に多数のクラックが認められると共に、めっき処理後の塩水 噴霧試験により極めて早期(2時間)に全面発錆した。

2段めっき処理を行った試料 $2\sim15$ の中では、試料 $2\sim4$ および $16\sim18$ (比較材) は、めっき処理を施したままの状態で、何れも上クロム層 S_2 に多数のクラックが認めれると共に、下地クロム層 S_1 にもクラックが認められた。また、これら試料 $2\sim4$ および $16\sim18$ は、めっき処理後の塩水噴霧試験により比較的早期($24\sim96$ 時間)に発錆することが分かった。なお、これら試料については、前記したようにめっき処理を施したままの状態で発錆が認められたので、その後の加熱処理を中止した。

これに対し、同じ2段めっき処理を行った試料 $5\sim15$ は、めっき処理を施したままの状態で、何れも上クロム層 S_2 に多数のクラックが認めれたが、下地クロム層 S_1 にはクラックが認められなかった。また、これら試料 $5\sim15$ については、めっき処理後の塩水噴霧試験において 300時間まで発錆は認められなかった。

[0035]

上記めっき処理を施したままの状態で発錆の認められなかった試料5~15については、その後、上記したように加熱処理 (200℃×2時間)を施して、再度クラックの有無および発錆の有無を観察したが、試料5 (比較材)については、下地クロム層S₁にもクラックが認められ、かつ塩水噴霧試験により比較的早期 (24時間)に発錆することが分かった。これに対し、試料6~15 (本発明材)は、加熱処理後においてもそれらの下地クロム層S₁にはクラックが認められず、また塩水噴霧試験においても 300時間まで発錆は認められなかった。

[0036]

一方、各試料における下地クロム層 S_1 (試料1は1層のみ)の残留応力を比較すると、試料 $1\sim4$ および $16\sim18$ (比較材)が、何れも引張残留応力になっているのに対し、試料 $5\sim15$ は、何れも圧縮残留応力となっており、特に試料 $6\sim15$ (本発明材)については150MPa 以上の大きな圧縮残留応力となっている。

また、各試料における下地クロム層 S_1 (試料 1 は 1 層のみ)の結晶子の大きさを比較すると、試料 $1\sim5$ (比較材)が、何れも 9 n m未満であるのに対し、

試料 $6\sim1$ 8 は、何れも 9 n m以上となっており、特に試料 1 $6\sim1$ 8 については 1 6 n m以上の大きな結晶子となっている。

なお、表面硬さは、汎用の硬質クロムめっき処理を行った試料1が最も高く、 他の試料では、結晶子の大きさが大きいもの程低くなっている。

下地クロム層 S_1 (試料1は1層のみ)の表面の肌色については、試料 $1\sim1$ 5は、何れもクロムめっき層に特有の光沢が認められたが、試料 $16\sim1$ 8は乳白色を呈していた。

[0037]

このことより、クロム層におけるクラック発生はクロム層の残留応力と結晶子の大きさに依存することが明らかで、めっき処理のままではもちろん、熱履歴を経た後においてもクラック発生を抑えて、所望の耐食性を確保するには、下地クロム層 S₁ に150MPa 以上の圧縮残留応力が発生するようにクロムめっき処理を行い、さらに望ましくは、9 n m以上の下地クロム層 S₁ の結晶子の大きさとなるようにクロムめっき処理を行う必要があるといえる。ただし、圧縮残留応力については、上記したパルス波形の調整のみで大きくすることには自ら限界あるので、実用性を考慮して適宜のパルス波形を選択すればよいといえる。一方、結晶子の大きさについては、16 n m以上である試料 16~18 が何れも引張残留応力が発生していることから、16 n m未満に抑えるのが望ましいといえる。

[0038]

実施例2

実施例 1 と同じ供試材およびクロムめっき浴を用い、先ず浴温60 $\mathbb C$ 、最大電流密度 $I_U=120$ A/dm^2 、最小電流密度 $I_L=0$ A/dm^2 、最大電流密度 I_U における保持時間(オンタイム) $T_1=1400\,\mu s$ 、最小電流密度 I_L における保持時間(オフタイム) $T_2=600$ μs 、周波数500 Hz の条件でパルスめっき処理を行い、供試材表面に厚さ約 2 μ mの下地クロム層 S_1 (図 4)を形成した。次に、同じクロムめっき浴中で、浴温60 $\mathbb C$ 、最大電流密度 $I_U=120A/dm^2$ 、最小電流密度 $I_L=0$ A/dm^2 、オンタイム $T_1=1400\,\mu s$ 、オフタイム $T_2=400$ μs 、周波数625 Hz の条件でパルスめっき処理を行い、前記下地クロム層 S_1 上に厚さ約 2 μ mの中間クロム層 S_3 (図 4)を形成した。次に、同じクロムめっき浴中

で、浴温60C、最大電流密度 $I_U=120 \text{A}/\text{dm}^2$ 、最小電流密度 $I_L=0$ A/dm^2 、オンタイム $T_1=200$ μ s、オフタイム $T_2=100$ μ s、周波数 3333 Hz の条件でパルスめっき処理を行い、前記中間クロム層 S_3 上に厚さ約 2 μ mの中間クロム層 S_4 (図 4) を形成した。さらに、同じクロムめっき浴中で、浴温60C、電流密度 $60 \text{A}/\text{dm}^2$ の一定条件で汎用めっき処理を行い、前記中間クロム層 S_5 の上に厚さ約 5 μ mの上クロム層 S_2 を形成した。

[0039]

そして、上記のようにして得た試料について、顕微鏡観察により下地クロム層 S_1 、中間クロム層 S_3 , S_4 および上クロム層 S_2 におけるクラックの有無を観察し、併せて実施例 1 と同様の方法で各層における残留応力および結晶子の大きさを測定すると共に、JIS Z2371 による塩水噴霧試験を行って発錆の有無を観察した。また、これら試験後、試料に $200\mathbb{C} \times 2$ 時間の加熱処理を施し、JIS Z2371 による塩水噴霧試験を行って発錆の有無を観察した。結果を表 3 に一括して示す。

[0040]

【表3】

[表3]

クロム層	残留応力	結晶子の大 きさ	クラック発生 の有無	発銷の有無			
i	(MPa)	(nm)	の有無	加熟前	加熱後		
Sı	-279	12.2	無		無		
Ss	-163	10.7	無	無			
S ₄	+226	8. 0	わずか有	////			
S ₂	+300	6.6	有				

[0041]

表 3 に示す結果より、下層側の下地クロム層 S_1 および中間クロム層 S_3 には 全くクラックは認められなかったが、上層側の中間クロム層 S_4 にはわずかのクラックが、また、最上層の上クロム層 S_2 には多くのクラックが認められた。ま

一方、塩水噴霧試験の結果は、めっき処理の状態、熱処理後の状態の何れにおいても発錆は認められず、十分なる耐食性を有することを確認できた。

[0042]

実施例3

実施例 1 と同じ供試材およびクロムめっき浴を用い、先ず浴温60 $^{\circ}$ 、最大電流密度 $I_U=120~{\rm A/dm}^2$ 、最小電流密度 $I_L=0~{\rm A/dm}^2$ 、最大電流密度 I_U における保持時間(オンタイム) $T_1=300~{\rm \mu s}$ 、最小電流密度 I_L における保持時間(オフタイム) $T_2=300~{\rm \mu s}$ 、周波数 $1.7{\rm kHz}$ の条件でパルスめっき処理を行い、供試材表面に厚さ約 $3~{\rm \mu m}$ のクラックのない下地クロム層 S_1 (図 1)を形成した。次に、同じクロムめっき浴中で、浴温60 $^{\circ}$ 、電流密度 $60{\rm A/dm}^2$ の一定条件で汎用めっき処理を行い、前記下地クロム層 S_1 上に厚さ約 $10~{\rm \mu m}$ の、クラックを有する上クロム層 S_2 (図 1)を形成した。そして、このめっき処理後、表面をバフ研磨して表面粗さ ${\rm Ra}=0.08~{\rm \mu m}$ に仕上げ、その後、一部の試料 3~1 については $210~{\rm C}$ に4 時間保持するベーキング処理を行って、上クロム層 $20~{\rm C}$ の上に酸化物($20~{\rm C}$ $20~{\rm$

[0043]

また、比較のため、実施例 1 と同じ供試材およびクロムめっき浴を用い、先ず浴温60 $\mathbb C$ 、最大電流密度 $I_U=120$ $\mathrm{A/dm}^2$ 、最小電流密度 $I_L=0$ $\mathrm{A/dm}^2$ 、オンタイム $T_1=200$ μ s 、オフタイム $T_2=200$ μ s 、周波数2.5kHzの条件でパルスめっき処理を行い、供試材表面に厚さ約 3 μ m m の、クラックを有する下地クロム層 S_1 を形成し、次に、同じクロムめっき浴中で、浴温60 $\mathbb C$ 、電流密度 $60\mathrm{A/dm}$

 2 の一定条件で汎用めっき処理を行い、前記下地クロム層 S_1 上に厚さ約 $10\,\mu$ m の、クラックを有する上クロム層 S_2 を形成し、これを試料 3 3 として、これに上記したバフ研磨と高周波加熱処理とを施した。さらに、比較のため、上記試料 3 1 における最終工程を逆に、すなわち、ベーキング処理を行った後、バフ研磨する工程により試料 3 4 を得た。

[0044]

そして、上記のようにして得た試料 $31\sim34$ について、実施例 1 と同様の方法で下地クロム層 S_1 における圧縮応力および結晶子の大きさを測定すると共に、JIS Z2371 による塩水噴霧試験を行って、赤錆および白錆の発生の有無を観察した。結果を表 4 に一括して示す。

[0045]

【表4】

[表4]

試料	工程	Sıの結晶 子の大きさ	Siの残留 応力	加熱酸化 の方法	発銷の状態		
番号	上. 1年	(um)	(MPa)	の万伝	白錆	赤錆	
31	めっきー研磨ー酸化	11.7	-313	ベーキング	無	無	
32	めっきー研磨ー酸化	11.7	-313	高周波加熱	無	無	
33	めっきー研磨ー酸化	8. 7	-65	高周波加熱	無	有	
34	めっきー酸化-研磨	8. 7	-65	ベーキング	有	無	

[0046]

表4に示す結果より、試料31および32は、下地クロム層 S_1 に十分大きな圧縮残留応力が認められるとともに、結晶子の大きさも十分に大きな値となっている。一方、試料31および32では、下地クロム層 S_1 が圧縮残留応力であるものの、その値が十分でなく、また、結晶子の大きさも小さい値となっている。

塩水噴霧試験の結果、試料 3 1 および 3 2 (本発明材)には、金属素地の腐食に起因する赤錆はもとより、めっき層の腐食による白錆も認められなかったが、試料 3 3 (比較材)には赤錆が、試料 3 4 (比較材)には白錆がそれぞれ認められた。試料 3 3 に赤錆が認められたのは、下地クロム層 S_1 と上クロム層 S_2 と

の双方にクラックが存在したため、試料34に白錆が認められたのは、加熱酸化 処理により形成された酸化膜が最終のバフ研磨で除去されたためである。図8は 、その白錆の発生状態を示す電子顕微鏡写真である。なお、試料34に赤錆が認 めらなかったのは、最終のバフ研磨でクロム層に塑性流動が生じ、クラックが閉 鎖されためである。

また、図9は、試料番号12と同じパルス電流条件でめっき処理を施したものにおける、めっき厚さと残留応力との関係を示したもので、従来技術の特公昭43-20082号公報に示すような、応力勾配がほとんど見られず、平均圧縮残留応力も100MPa以上と安定していることが分かる。

[0047]

【発明の効果】

上記したように、本発明に係るクロムめっき部品によれば、熱履歴を経る場合にも優れた耐食性を維持し、腐食環境並びに熱環境下で使用される製品に向けて好適となる。クラックのないクロム層を最下層に、クラックを有するクロム層を最上層に配した場合は、耐摩耗性および摺動特性の向上にも寄与し、その利用価値は大なるものとなる。

また、本発明に係るクロムめっき方法によれば、パルス電流の波形を調整することで、圧縮残留応力や結晶子の大きさを容易に制御することができ、所望の特性を有するクロムめっき部品を効率よく得ることができる。

さらに、本発明に係るクロムめっき部品の製造方法によれば、最表面にCr₂0₃主体の酸化膜を形成する工程を設定しているので、金属素地の腐食に起因する赤 錯はもとより、クロム層自体の腐食に起因する白錆の発生を確実に防止すること ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施の形態としてのクロムめっき部品の表層部の状態を示す模式図である。

【図2】

第1の実施の形態としてのクロムめっき部品を得るためのクロムめっき処理に

おけるパルス電流の波形の一例を示すグラフである。

【図3】

本発明の方法を実施するための、一つのめっき装置の構造を模式的に示す平面図である。

【図4】

本発明の第2の実施の形態としてのクロムめっき部品の表層部の状態を示す模式図である。

【図5】

第2の実施の形態としてのクロムめっき部品を得るためのクロムめっき処理に おけるパルス電流の波形の一例を示すグラフである。

【図6】

本発明の第3の実施の形態としてのクロムめっき部品の表層部の状態を示す模式図である。

【図7】

第3の実施の形態としてのクロムめっき部品を得るための研磨および加熱装置 の構造を模式的に示す平面図である。

【図8】

実施例で発生した白錆の状態を示す顕微鏡写真である。

【図9】

実施例におけるめっき厚さと残留応力との関係を示すグラフである。

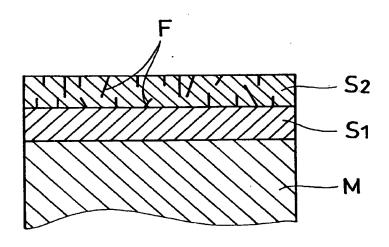
【符号の説明】

- F クラック
- M 鋼母材
- S₁ 下地クロム層
- S₂ 上クロム層
- S₃ 中間クロム層
- S_A 中間クロム層
- S₅ 酸化膜
- W ワーク

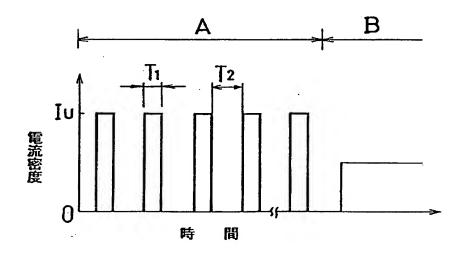
【書類名】

図面

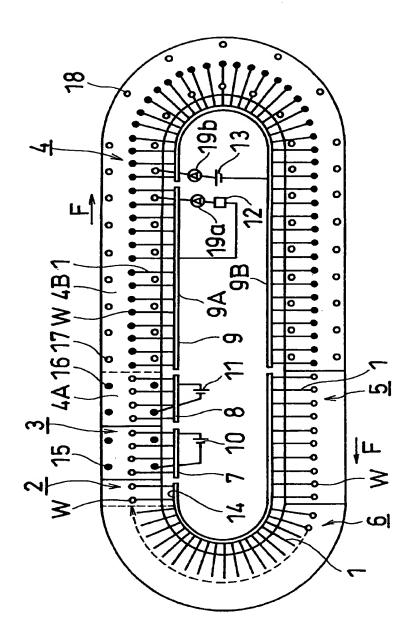
【図1】



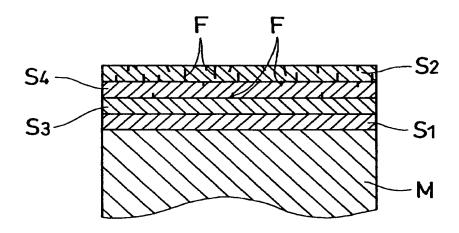
【図2】



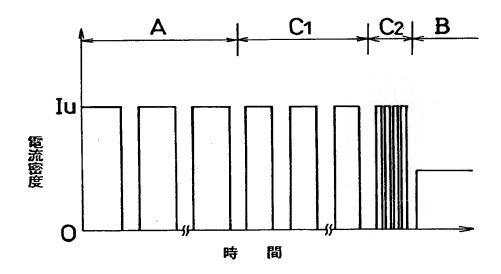
【図3】



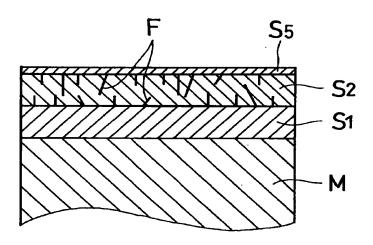
【図4】



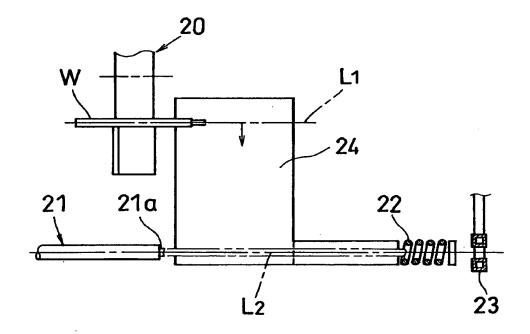
【図5】



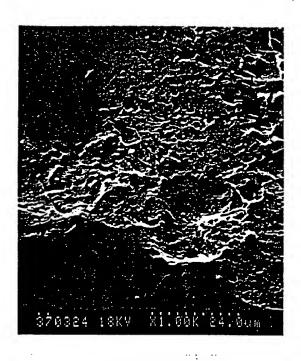
【図6】



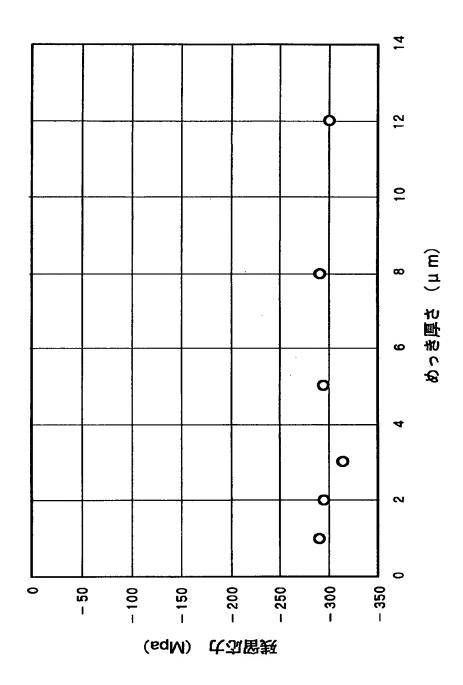
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱履歴を経る場合にも優れた耐食性を維持するクロムめっき部品を提供する。

【解決手段】 有機スルファオン酸を含有するクロムめっき浴を用い、始めに、パルス電流を用いて、鋼母材Mの上に、圧縮残留応力が100MPa以上で、結晶子の大きさが9nm以上、16nm未満となる、クラックなしの下地クロム層 S_1 を形成し、次に、直流電流を用いて、下地クロム層 S_1 上にクラックFを有する上クロム層 S_2 を形成し、下地クロム層 S_1 により耐熱性および耐食性を、上クロム層 S_2 により耐摩耗性および摺動特性をそれぞれ確保する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号

[000003056]

1. 変更年月日 1997年 4月24日

[変更理由] 住所変更

住 所 川崎市川崎区東田町8番地

氏 名 トキコ株式会社

出願人履歴情報

識別番号

[598161130]

1. 変更年月日 1998年11月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区西五反田1丁目18番9号

氏 名 アトテック ジャパン株式会社